

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-251086

(43)Date of publication of application : 28.09.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 8/02

(21)Application number : 04-050365

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 09.03.1992

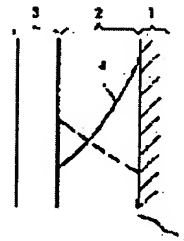
(72)Inventor : MURANAKA TADASHI
IMAHASHI JINICHI
HORIBA TATSUO
NISHIMURA SHIGEOKI

(54) FUEL CELL AND ITS APPLIED DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the flooding of water at an oxygen electrode by providing a concentration gradient for at least one or preferably both of a pair of electrodes so that repellency can be high on the electrolyte side while it is low on the electronic conductor side.

CONSTITUTION: A cell has a pair of electrodes 2 with electrolyte 1 in between and further has an electronic conductor 3 outside the electrodes 2. The electrode 2 consists of catalytic active components, water repellent components, electrolyte, and a catalytic carrier which has a quality identical to or different from that of the electrolyte 1. An adjustment is carried out so that the concentration of the water repellent body can be higher. Therefore, the conductor 3 side is easy to get wet while an interface 5 to the electrolyte 1 is relatively hard to get wet. Water generated at the interface 5 is moved from a hydrophobic area on the interface 5 side to a hydrophilic area on the conductor 3 side and then removed from the system. At this point, the concentration of water is high on the interface 5 while it is low on the conductor 3 side. The concentration gradient increases the speed at which water is diffused to the conductor 3 side, allows water to be removed very efficiently, and prevents the flooding of water at the interface 5.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3245929

[Date of registration] 02.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-251086

(43) 公開日 平成5年(1993)9月28日

(51) Int. Cl. ⁵

識別記号

F I

H01M 4/86

M

8/02

E 9062-4K

審査請求 未請求 請求項の数10 (全8頁)

(21) 出願番号 特願平4-50365

(22) 出願日 平成4年(1992)3月9日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 村中 廉

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 今橋 甚一

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 堀場 達雄

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池及びその応用装置

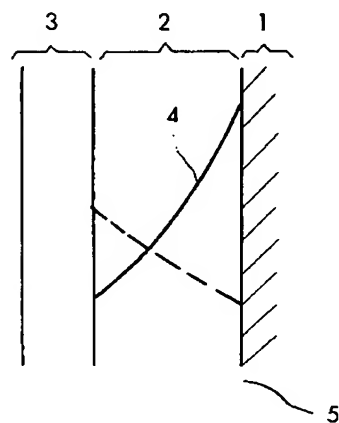
(57) 【要約】

【目的】 高分子電解質を有する水素-酸素型燃料電池において、酸素極とイオン伝導体（電解質）との界面での水のフラッディングを防止する。

【構成】 電子伝導体1と電解質2との間に位置する燃料電池用電極の撥水性を電解質2側で強く、電子伝導体1側で弱くして濃度分布をもたせた。

【効果】 従来の電極に対して2～3倍の出力密度を得ることができる。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】高分子電解質を挟んで一対の電極を有し更にその外側に電子伝導体を有する水素－酸素型燃料電池において、前記一対の電極の少なくとも一方に電解質側の撥水性が強く電子伝導体側の撥水性が弱くなるように勾配をもたせたことを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】高分子電解質を挟んで一対の電極を有し更にその外側に電子伝導体を有する水素－酸素型燃料電池において、前記一対の電極の少なくとも一方に電解質側の触媒活性成分濃度が高く電子伝導体側の触媒活性成分濃度が低くなるように濃度勾配をもたせたことを特徴とする燃料電池。

【請求項 3】高分子電解質を挟んで一対の電極及び電子伝導体を有する水素－酸素型燃料電池において、前記一対の電極の少なくとも一方の電解質側の気孔率を電子伝導体側の気孔率と同じか或いはきくしたことを特徴とする燃料電池。

【請求項 4】高分子電解質を挟んで一対の電極及び電子伝導体を有する水素－酸素型燃料電池において、前記一対の電極の少なくとも一方に電解質と同質あるいは異質のイオン伝導体を含有し、該イオン伝導体の電解質側の濃度を電子伝導体側のイオン伝導体の濃度と同じか或いは高くしたことを特徴とする燃料電池。

【請求項 5】請求項 1～4 におけるイオンがプロトンであり、イオン伝導体がパーフルオロスルホン酸樹脂あるいはパーフルオロカルボン酸樹脂からなるイオン交換膜であることを特徴とする燃料電池。

【請求項 6】請求項 2 における触媒活性成分が白金であることを特徴とする燃料電池。

【請求項 7】請求項 1 において、前記電極の少なくとも一方にポリテトラフルオロエチレン、フッ化黒鉛あるいはこれらの混合物からなる撥水体を含有し、その量を変化させて濃度勾配をもたせたことを特徴とする燃料電池。

【請求項 8】請求項 1～7 の燃料電池を出力源として有することを特徴とする動力システム。

【請求項 9】請求項 1～7 の燃料電池を出力源として有することを特徴とする電気自動車。

【請求項 10】請求項 1～7 の燃料電池を充電用電源として備えたことを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は燃料電池に係り、特に高分子電解質を有する水素－酸素型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】高分子電解質を有する燃料電池の一般的構造は「表面」Vol. 26、No. 12、1988年に開示されているように、イオン伝導体としてイオン交換膜を使用しその両側に酸素極、水素極を設置して一体化したものである。

【0003】また、「DENKIKAGAKU」Vol. 53、No. 10、1985年に開示されているように、両電極は白金触媒、触媒担体であるカーボン、結着剤であるポリテトラフルオロエチレン（以下 PTFE と記載する。）及びイオン交換膜と同質の樹脂からなる。

【0004】燃料電池の反応は主に次の三種類からなる。

【0005】（1）水素及び酸素の触媒表面への拡散

（2）触媒表面反応（水素極、酸素極）

（3）プロトン伝導（触媒内部、イオン交換膜内）

それぞれのプロセスでの拡散あるいは反応速度が電池出力特性に大きく影響する。（1）の水素及び酸素の触媒表面への拡散を効率的に行うために、波型集電体を使用することが特開昭58-204188号公報の図2、特開昭60-35472号公報の図1及び特開昭55-113272号公報に示されており、矩形溝を有するカーボンプレートを使用することが特開平2-260371号公報、特開平3-102774号公報及び特開平2-86071号公報に示されている。

【0006】波型集電体や矩形溝付きカーボンプレートを電極に接触させると接触面に空間ができ、この空間を通して水素あるいは酸素が電極表面に拡散する。イオン交換樹脂を使用した燃料電池では通常上記のような構造が採用されており、ある程度の出力が発現されているが、上記の構造はあくまでも燃料ガス本流から触媒表面までのガス拡散を支援するためのものである。

【0007】しかし、ガス拡散は電極内部でも生じており、電極内部での拡散を効率的に行うことにより更に高出力を発現できる可能性がある。これを改善するための方法として特開平1-143151号公報に開示されているように電極内の気孔率を高める方法があり、これによって触媒と反応ガスとの接触効率が高まり反応速度の増加が可能であるとしている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】以上の従来技術には次の問題点がある。イオン交換膜を伝導してきたプロトンは、該交換膜と酸素極との界面で反応が高速に進むため酸素極界面では水が生成され、特に高電流密度では水膜が形成され、いわゆるフラッディング現象が生じる。この水膜のために電極内を拡散してきた酸素ガスと触媒との接触効率が低下し、出力密度の減少が起こり電池性能が不安定化する。この現象は特に電極とイオン交換膜との界面で生じやすい。さらに該水膜が酸素極界面に存在すると、イオン交換膜から伝導してきたプロトンの酸素極内への伝導効率も低下して電池性能の劣化を引き起こす。

【0009】本発明の目的は、酸素極における水のフラッディングを防止した高分子電解質を有する水素－酸素型燃料電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】酸素極における水のフラッディングを防止するという目的を達成するために、本発明は一对の電極の少なくとも一方好ましくは両方に電解質側の撥水性が高く電子伝導体側の撥水性が低い濃度勾配をもたせることを特徴とする。

【0011】また、一对の電極の少なくとも一方に電解質側の触媒活性成分濃度が高く電子伝導体側の触媒活性成分濃度が低い濃度勾配をもたせることを特徴とする。

【0012】また、一对の電極の少なくとも一方の電解質側の気孔率を電子伝導体側の気孔率と同じか或いは大きくすることを特徴とする。

【0013】また、一对の電極の少なくとも一方に電解質と同質あるいは異質のイオン伝導体を含有し、該イオン伝導体の電解質側の濃度を電子伝導体側のイオン伝導体の濃度と同じか或いは高くすることを特徴とする。

【0014】本発明によれば、上記目的を達成できることに加えて、更に電極内のガス拡散を高効率化し、電極とイオン交換膜の界面で生じる酸化還元反応を加速し、また電極内のイオン導電性を向上することができるという効果が得られる。

【0015】電極内のイオン伝導体或いは触媒活性成分の濃度分布、気孔率の大きさの分布、或いは撥水性の強さの分布は、連続的に変化していてもよいし、不連続であってもよい。

【0016】イオン伝導体は、パーフルオロスルホン酸樹脂あるいはパーフルオロカルボン酸樹脂からなるイオン交換膜であることが望ましい。触媒活性成分は白金が望ましい。

【0017】電極内の撥水性の強さに勾配をもたせるためにポリテトラフルオロエチレン、フッ化黒鉛あるいはこれらの混合物からなる撥水体を含有し、その量を変化させることが望ましい。

【0018】

【作用】酸素-水素型高分子電解質型燃料電池は、酸素極側で水のフラッディングが生じるために酸素の拡散が抑制され、電池性能が劣化するという欠点がある。しかし、電極の撥水性を電解質側で高く電子伝導体側で小さくすることにより、水のフラッディングを防止することができる。なぜならばイオン伝導体と電極との界面の撥水性が強いので水が侵入してきても水膜とはならず液滴となり触媒活性成分への被覆が防止されるからである。

【0019】図1に電極内の親水性レベルを点線で示した。電子伝導体3側では相対的に水に濡れやすく、イオン伝導体（電解質）1との界面5では相対的に水に濡れにくい。従って界面5で生成された水は、界面5側の疎水性領域から電子伝導体3側の親水性領域へ移動し蒸発等により系外に除去される。この際に水の濃度は界面5で高く電子伝導体3側で低くなる。この濃度勾配により電子伝導体3側への水の拡散速度が大きくなり、水を高効率で除去することが可能となり、界面5における水の

フラッディングを更に効率良く防止することが出来る。

【0020】図2の電極は触媒成分が電解質21側で高濃度になるように調製されているが、これによって電解質21側の界面26で電極反応が進行し易くなり電池性能が向上する。これは次のような理由によるものである。即ち電解質21から伝導してきたプロトンは界面26で電解質21の外部に放出され、酸素と電子をうけて水となる。或いは該プロトンは電極22内に含有する電解質に伝導し同様の過程を辿る。従ってプロトン濃度は界面26で最も高く電子伝導体23側に行くほど低下する。反応速度はプロトン濃度に比例するので界面26で最も高いことになる。

【0021】電極反応は触媒上で生じるので反応サイトとしての触媒量が多い方が反応速度は大きくなる。このような理由で図2の様な触媒成分の分布をもつ電極では界面26で、酸素の還元反応の反応速度が従来のものよりも著しく高く、電池性能を向上させることができる。また図2のように撥水体濃度が界面26で高くなっているが、撥水体は触媒成分を被覆する効果があるので反応速度を低下させてしまう。図2の電極は触媒成分濃度が界面26で高くなっているため触媒表面積が大きく、撥水体により多少被覆されても反応を進行させるに十分な触媒表面を有している。

【0022】図3の電極では電極内の気孔率が曲線36或いは37の分布を有するものである。重要なことは気孔率が電解質31側で低下しない分布である必要がある。図1から図3に示された電極はいずれも電解質1、21、31側で撥水体の濃度が高くなっている。撥水体は電極の疎水化に有効であるが、濃度が高くなった場合には触媒成分の表面即ち反応サイトを被覆してしまい、触媒反応の進行を抑制するという欠点がある。

【0023】これを防止するための方策として触媒成分を図2のように高濃度として触媒表面積を増加することがある。また、図3に示したように気孔率を高くすることにより、撥水体による触媒表面の被覆面積を少なくする方法がある。これを図6に示す。図6（1）は気孔率が小さい場合の電極内の触媒近傍の構造を示したものである。図6（1）では触媒61が触媒担体62に担持されており、撥水体濃度が高いので撥水体63により触媒が被覆されている。図6（1）で示した担体62の内側に位置する点線で囲った触媒64は直接、撥水体に被覆されてはいないが、細孔65を通してのガスの拡散は起こりにくく、結果的に図6（1）の構造では内側の触媒64は不活性である。これに対して図6（2）は図6

（1）の電極の気孔率を高くした場合の構造である。気孔69が新しく存在するので点線で示した内側の触媒70が気孔側に露出したようになっている。従ってガス68が容易に触媒70に接触し活性サイトが有効利用される。このように気孔率の増加により触媒を有効利用でき、さらにガス拡散が促進され触媒表面とガスとの接触

効率が向上される効果がある。特に図 3 のように電極 3 2 と電解質 3 1 との界面 3 8 では触媒反応が最も進行しやすいので、該界面領域での気孔率が高い場合には反応速度の向上とひいては電池性能の向上を図ることが出来る。

【 0 0 2 4 】図 4 の電極は電極内の電解質が曲線 4 8, 4 9 の分布を有するものである。ここでの重要性は、電解質が界面 5 0 側で低下しないような分布とすることである。電解質 4 1 から放出されるプロトンは電極内に分散された電解質に伝導し、この分散された電解質を通して気相中の酸素と接触して反応が進行する。電極内に分散された電解質の表面積は大きいのでプロトンと酸素との接触面積も大きくなるので、電極内に電解質を分散させることは反応の進行を促進するものである。しかし、電極内の電解質濃度が図 4 内の界面 5 0 で低下するような電極では電極内に分散された電解質の表面積が、反応が最も盛んな界面 5 0 で減少するので酸素とプロトンとの接触面積が小さくなり、反応の進行が抑制される。従って前述のように電極内に分散された電解質が界面 5 0 側で低下しないような分布が必要である。

【 0 0 2 5 】図 5 の電極は電極 5 6 が 3 層に分離されたものであり、撥水体の濃度分布がステップで変化した例である。図 5 の電極は撥水体の濃度が電解質 5 1 側で高くなっている。酸素-水素型高分子電解質型燃料電池の場合には前述のように酸素極側で水のフラッディングが生じるために酸素の拡散が抑制され、電池性能が劣化するという欠点があった。しかし図 5 の電極では電解質 5 1 と触媒 5 6 との界面 5 7 で撥水体濃度が高くなっている、水のフラッディングが防止される。なぜならば界面 5 7 では撥水体濃度が高いので疎水性が高くなっており、このため水が侵入してきても水膜とはならず液滴となり触媒成分の被覆が防止されるからである。親水性のレベルは電子伝導体 5 5 側では相対的に水に濡れやすく、界面 5 7 では相対的に水に濡れにくい。従って界面 5 7 で生成された水は、界面 5 7 側の疎水性領域から電子伝導体 5 5 側の親水性領域へ移動し蒸発等により系外に除去される。この際に水の濃度は界面 5 7 で高く電子伝導体 5 5 側で低くなる。この濃度勾配により電子伝導体 5 5 側への水の拡散速度が大きくなり、水を高効率で除去することが可能となり、界面 5 7 における水のフラッディングを更に効率良く防止することが出来る。

【 0 0 2 6 】

【実施例】本発明の基本的な電池構造を図 1 に示す。電池は電解質 1 を挟んで一対の電極 2 を有し更にその外側に電子伝導体 3 を有する。図 1 は電解質 1 の一部とその一方の側に備えられた電極及び電子伝導体のみを示している。電極 2 は触媒活性成分、撥水体成分、電解質 1 と同質あるいは異質の電解質及び触媒担体等から構成されている。図 1 内に撥水体の濃度分布 4 を示した。イオン交換膜（電解質）1 側での撥水体濃度が高くなるように

調製されている。

【 0 0 2 7 】図 2 の電池は電解質 2 1, 電極 2 2, 電子伝導体 2 3 から構成されている。電極 2 2 は触媒成分、撥水体成分、電解質 2 1 と同質あるいは異質の電解質及び触媒担体等から構成されている。図 2 内に撥水体 2 4 及び触媒活性成分 2 5 の濃度分布を示した。両者とも電解質 2 1 側で濃度が高くなるように調製されている。図 3 の電極は電解質 3 1, 電極 3 2, 電子伝導体 3 3 から構成されている。電極 3 2 は触媒活性成分、撥水体成分、電解質 3 1 と同質あるいは異質の電解質及び触媒担体等から構成されている。図 3 内に撥水体 3 4, 触媒活性成分 3 5 の濃度分布及び気孔率分布 3 6, 3 7 を示した。いずれも電解質 3 1 側で高くなるように調製してある。気孔率分布 3 6, 3 7 についてはどちらかを選択する必要があるが、重要なことは電解質 3 1 側で気孔率が低くなるようにしてはならないことである。

【 0 0 2 8 】図 4 の電池は電解質 4 1, 電極 4 2, 電子伝導体 4 3 から構成されている。電極 4 2 は触媒活性成分、撥水体成分、電解質 4 1 と同質あるいは異質の電解質及び触媒担体等から構成されている。図 4 内に撥水体 4 4, 触媒活性成分 4 5, 電解質 4 8, 4 9 及び気孔率 4 6, 4 7 について分布を示した。電解質 4 8, 4 9 は電解質 4 1 と同質あるいは異質のものであり 4 8 あるいは 4 9 の分布から一つを選択する必要がある。重要なことは電極内の電解質成分濃度が電解質 4 1 側で低下するような分布を与えてはならないことである。

【 0 0 2 9 】図 5 に濃度分布が不連続である場合の電極構造を示す。電池は電解質 5 1 と電極 5 2, 5 3, 5 4 及び電子伝導体 5 5 からなる。電極は 3 つの層 5 2, 5 3, 5 4 に分割されており、それぞれに含まれる撥水体、触媒活性成分、電解質の濃度分布は図 5 のように段階的に変化する。また電極内の気孔率も図 5 のように段階的に変化させることができる。図 5 では一種類のものの濃度分布しか記載していないが撥水体、触媒活性成分、電解質、及び気孔率のそれぞれを段階的に変化させてもよい。また図 5 では触媒が三層からなるが特に層の数には限定がない。また以上で述べた電子伝導体とはいわゆる電子伝導性の良い集電体や拡散層も含む。

【 0 0 3 0 】次に図 1 ～図 5 に示したような濃度分布を有する電極の調製方法を開示する。まず図 1 ～図 4 のような連続的な濃度分布を形成する方法を開示する。撥水体の分布の調整には塗布法が適している。これは予め電子伝導体上に薄膜として形成した触媒表面に撥水体を分散させた液をブラッシングなどにより塗布したのち、該電極とイオン伝導体を接着するやり方である。例えばカーボンペーパーのような電子伝導体上に塗布した触媒層表面に、PTFE を水に分散した希釈液を塗布することにより図 1 の 4 の分布を作製できる。

【 0 0 3 1 】イオン伝導体の分布の調整にも塗布法が適している。これは予め電子伝導体上に薄膜として形成し

7

た触媒表面にイオン伝導体を分散させた液をブラッシングなどにより塗布するやり方である。例えばカーボンペーパーのような電子伝導体上に塗布した触媒層表面に、ナフィオン 1 1 7 などのイオン交換樹脂でイソプロアルコール等に分散された液を塗布することにより図 4 の 4 8, 4 9 の分布を作製できる。

【 0 0 3 2 】触媒成分の調整には貴金属を予め担持した触媒層を電子伝導体上に薄膜として形成し、その表面から新たに貴金属成分を付加する方法が良い。その方法としては蒸着、イオン打ち込み等の気相から堆積させる方法などがある。

【 0 0 3 3 】気孔率の調製には例えば予め電子伝導体上に薄膜として形成した触媒表面に水蒸気を接触させることにより可能である。水蒸気が触媒層に侵入することにより触媒中に気孔を形成するので水蒸気の流量や濃度キャリアガスの調製により種々の大きさ、分布の気孔の調整が可能である。

【 0 0 3 4 】次に図 5 で示した濃度分布の調整法を開示する。触媒、担体、撥水体、イオン伝導体の濃度を種々調製して図 5 内触媒層 5 2 ~ 5 4 を予め調製しスラリー化する。次に先ず電子伝導体 5 5 に触媒層 5 4 を塗布する。更に触媒層 5 3, 5 2 を順次塗布したのち、イオン伝導体 5 1 を接着することにより図 5 の構造を形成することができる。触媒、撥水体、イオン伝導体の濃度は以上の方法により図 5 のようなステップ状にすることが可能である。一方、気孔率分布の調整は次ぎのようにして行う。第一は触媒層 5 2 - 5 4 をそれぞれ調製する際に含有させる水或いは有機溶媒の量を変化させる方法である。このようにして調製して塗布した触媒層を乾燥すると、水或いは有機溶媒が蒸発する際に気孔を形成し、その大きさや分布は触媒層に添加した水、有機溶媒の量、乾燥速度等により自由にコントロールできる。また第 2 の方法としては例えば電子伝導体 5 5 に塗布した触媒層 5 4 の表面に水蒸気を接触させることにより気孔率を変化させることが出来る。乾燥後更に触媒層 5 4 上に第 2 層目の触媒層 5 3 を塗布し同様の操作を行う。このよう

8

な方法によっても触媒層内の気孔率の分布を変化させることが可能である。

【 0 0 3 5 】次に上記燃料電池の応用システムを説明する。図 1 0 は動力システムを示したものである。水素ガス 1 0 2, 酸素ガス 1 0 1 をレギュレータ 1 0 3 で制御したのち燃料電池 1 0 4 に供給し発電する。燃料電池 1 0 4 からの出力はインバータ 1 0 5 により交流に変換されたのち、モータ等の動力システム 1 0 6 へ供給され、駆動システム 1 0 7 を動作させる。水素ガス 1 0 2 はメタノールなどの改質器により生成されたものを使用することも可能である。

【 0 0 3 6 】図 1 1 は別の動力システムを示したものである。水素ガス 1 1 2, 酸素ガス 1 1 1 をレギュレータ 1 1 3 で制御したのち燃料電池 1 1 4 に供給し発電する。燃料電池 1 1 4 からの出力はインバータ 1 1 5 により交流に変換されたのち、モータ等の動力システム 1 1 6 へ供給され、駆動システム 1 1 7 を動作させる。水素ガス 1 1 2 はメタノールなどの改質器により生成されたものを使用することも可能である。一方、燃料電池からの出力は二次電池 1 1 8 に充電でき、該二次電池 1 1 8 の出力をインバータ 1 1 9 を介して動力系へ供給することが可能である。

【 0 0 3 7 】このシステムでは燃料電池 1 1 4 と二次電池 1 1 8 の内のどちらか一方或いは両方からの出力を動力系に供給することが可能である。

【 0 0 3 8 】また図 1 0 及び図 1 1 のシステムを電気自動車に搭載してもよい。

【 0 0 3 9 】(実験例 1) 図 7 に本実験例で使用した電極の構造を示す。図内 B は電解質膜 7 1 と水素極 7 4 及び酸素極 7 3 および拡散層 7 5 とからなる。電解質膜としてデュポン社製ナフィオン 1 1 7 を使用した。また拡散層に細孔径約 1 0 0 μ m, 厚み 1 0 0 μ m のカーボンペーパーを使用した。電極 7 3, 7 4 の組成を表 1 に示した。

【 0 0 4 0 】

【表 1】

表 1

電 極 項 目	7 3	7 2	7 4
P T F E	0.46	0.85	1.5
ナフィオン117	0.51	0.51	1.0
白 金	3.22	3.22	3.0
ϵ	40	40	40

単位 mg/cm^2 (ϵ のみ vol%)

【0041】図内Aは電解質膜71と水素極74及び72, 73からなる酸素極により構成されている。酸素極72, 73及び水素極74の組成を表1に示す。電極Aの特徴は酸素極が二層となっており、電解質膜71側の電極層72中の撥水体であるPTFEの濃度が、外側の電極層73よりも高くなっていることである。

【0042】電極の作製法を以下に示す。先ず前述のカーボンペーパー 150cm^2 の上に、表1の組成に従って調製した電極スラリーを均一に塗布した。このあとカーボンペーパーを切りだし $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ の電極を作成した。

【0043】図7内Aの酸素電極72, 73の作製は次のようにして行った。即ち前述のようにカーボンペーパー上に先ず73の電極を塗布したのち、更に72の電極層を塗布した。

【0044】以上の方法で調製した電極のナフィオンへ

の接着はホットプレス法により行った。AおよびBの構造のものを $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で温度 120°C で15分プレスした。以上のように作製した電極A, Bをセルに組込み、電流-電圧特性を検討した結果を図8に示した。従来例による電極Bは限界電流密度が $200\text{mA}/\text{cm}^2$ であるのに対して、本発明の電極Aの限界電流密度は $300\text{mA}/\text{cm}^2$ を超えた。このように酸素極を二層化して、電解質膜側の電極の撥水体濃度を高くすることにより、大幅に電池性能を向上することが出来た。

【0045】(実験例2)図9に本実験例で使用した電池を示す。電池はナフィオン膜91, 水素電極74, 酸素電極92, 73及び拡散層93とからなる。電極92, 73及び74の組成を表2に示す。

【0046】

【表2】

2

電 極 項 目	7 3	9 2	7 4
P T F E	0.46	0.85	1.5
ナフィオン117	0.51	0.51	1.0
白 金	3.22	3.22	3.0
ϵ	40	50	40

単位 mg/cm^2 (ϵ のみ vol%)

【0047】この電極の特徴は酸素極が二層化されており、拡散層側の電極73の気孔率は40%であるのに対して、ナフィオン膜側の電極92は気孔率が50%となるように調製してある。

【0048】気孔率の調整は以下のようにして行った。

電極73は50重量% (wt%) 白金担持カーボン3.86g, PTFE60%分散液0.27g, ナフィオンのイソプロピルアルコール5%溶液0.31g, 純水4ccをらいかい機により混合したのち先のカーボンペーパーに塗布した。これが図9の電極73である。これを80

11

℃で5 h 乾燥した。次に該電極にさらに5 0 w t %白金担持カーボン3. 8 6 g , P T F E 6 0 %分散液0. 2 7 g , ナフィオンのイソプロピルアルコール5 %溶液0. 3 1 g , 純水8 ccをらいかい機で混合したのち触媒を一層塗布した先の電極に上塗りした。これが図9の電極9 2である。電極9 2は調製段階で純水を電極7 3よりも多量に含有しているので、乾燥時にこの水が蒸発して細孔を形成し、結果的に気孔率が高くなった。

【0 0 4 9】図8に電極Cの電圧—電流特性を示した。気孔率4 0 %の電極からなる電極Aに対して、酸素極の気孔率を5 0 %と電極Cは限界電流密度が4 0 0 m A / cm²を超え、電池性能が更に向上した。

【0 0 5 0】

【発明の効果】本発明により高分子電解質を有する酸素—水素型燃料電池の酸素電極の活性を従来のものよりも大幅に向上でき、電池性能を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電池構造と触媒層内の撥水体の分布を示す説明図。

【図2】本発明の電池構造と触媒層内の撥水体及び触媒活性成分の分布を示す説明図。

12

【図3】本発明の電池構造と触媒層内の撥水体、触媒活性成分、気孔率の分布を示す説明図。

【図4】本発明の電池構造と触媒層内の撥水体、触媒活性成分、イオン伝導体の分布、気孔率の分布を示す説明図。

【図5】本発明の電池構造と触媒層内の撥水体、触媒活性成分、イオン伝導体、気孔率の代表的ステップ分布を示す説明図。

【図6】気孔率の異なる触媒層内の構造を示す概略図。

【図7】(A) 及び (B) は電極構造を示す概略図。

【図8】高分子電解質型燃料電池の電圧—電流特性図。

【図9】電極構造を示す概略図。

【図1 0】本発明の燃料電池を用いた動力システムを示す概略図。

【図1 1】本発明の燃料電池を用いた他の動力システムを示す概略図。

【符号の説明】

1…イオン伝導体、2…電極、3…電子伝導体、4…撥水体分布、5…界面、1 0 1…酸素ガス、1 0 2…水素ガス、1 0 3…レギュレータ、1 0 4…燃料電池、1 0 5…インバータ、1 0 6…動力システム。

【図1】

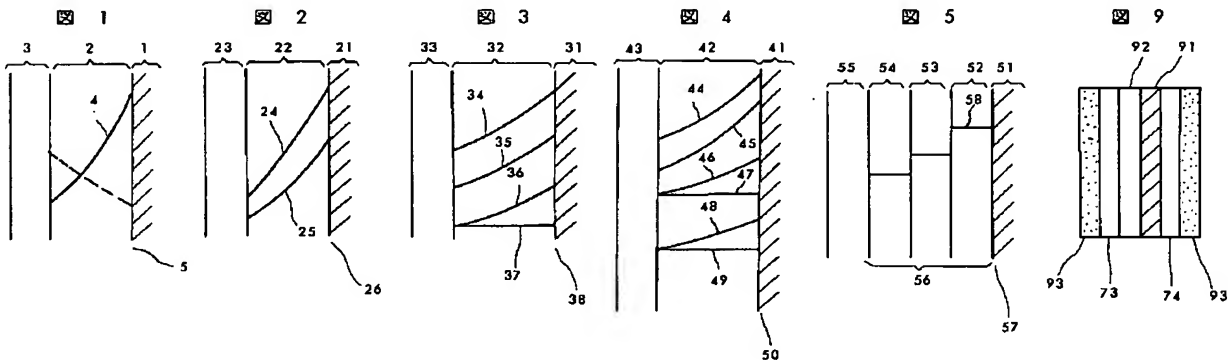
【図2】

【図3】

【図4】

【図5】

【図9】

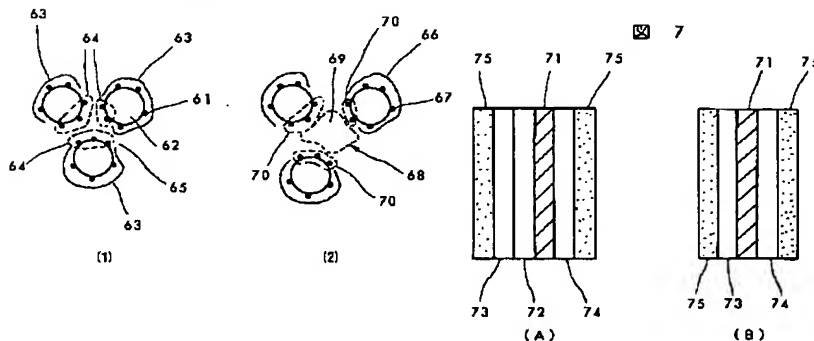


【図6】

図 6

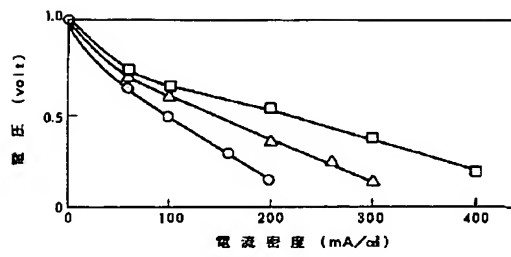
【図7】

図 7



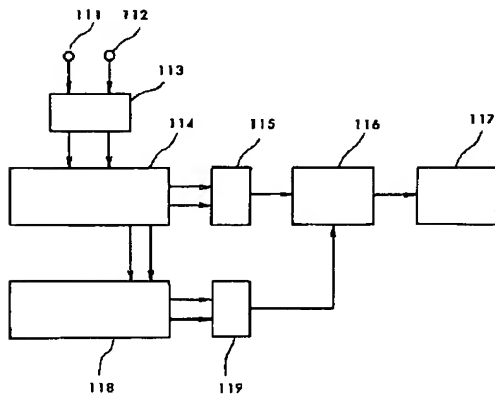
【図 8】

図 8



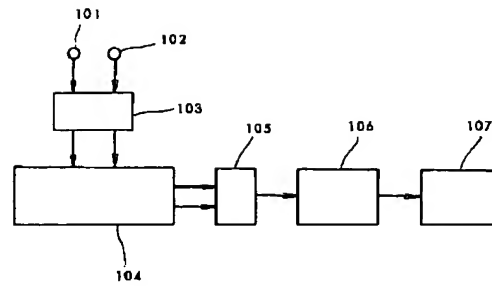
【図 11】

図 11



【図 10】

図 10



フロントページの続き

(72)発明者 西村 成興
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内